

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 105**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/28** (2006.01)  
**B01J 20/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09703291 .6**  
96 Fecha de presentación: **23.01.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2242557**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **Material estructural organometálico poroso como agente desecante**

30 Prioridad:  
**24.01.2008 EP 08150593**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.03.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHUBERT, Markus;**  
**MÜLLER, Ulrich y**  
**KIENER, Christoph**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 377 105 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Material estructural organometálico poroso como agente desecante

La presente invención se refiere al empleo de materiales organometálicos porosos como agentes desecantes.

5 En las reacciones químicas se emplean frecuentemente solventes, que actúan como medios de reacción. Típicamente son líquidos orgánicos, que consisten en un solvente orgánico o una mezcla de tales solventes.

En tales transformaciones químicas, las trazas de agua pueden ser interferentes que reducen el rendimiento de una reacción o evitan totalmente la ocurrencia de tal reacción. De allí que se desarrollaron numerosos métodos para reducir el contenido de agua en los líquidos orgánicos.

10 Una posibilidad sencilla consiste en poner en contacto el solvente con agente desecante, con lo cual el agua presente en el solvente se enlaza a dicho agente, de modo que se reduce de manera correspondiente la fracción de agua en el solvente orgánico.

Tales agentes conocidos representan tamices moleculares, cloruro de calcio, sulfato de magnesio y similares.

15 A pesar de los agentes desecantes conocidos en el estado de la técnica existe una necesidad por agentes desecantes, que sean particularmente adecuados de manera particularmente efectiva para el secado de solventes orgánicos.

De allí que un objetivo de la presente invención consiste en suministrar nuevos materiales para tal empleo.

El objetivo es logrado mediante el empleo de un material estructural organometálico poroso que contiene por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado enlazado de manera coordinada a por lo menos un ión metálico, como agente desecante para disminuir el contenido o eliminar el agua de un líquido orgánico.

20 Se ha mostrado que los materiales estructurales organometálicos, aparte de sus propiedades adsorbentes, en particular para gases o separación de gases también son adecuados de manera sobresaliente para el secado de líquidos orgánicos.

Con ello, estos materiales estructurales organometálicos porosos sirven para el empleo como agente desecante para la disminución o eliminación de agua de un líquido orgánico.

25 Tales materiales estructurales organometálicos (MOF) son conocidos en el estado de la técnica y son descritos por ejemplo en US 5,648,508, EP-A-0 790 253, M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152 (2000), páginas 3 a 20, H. Li et al., Nature 402, (1999), página 276, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9, (1999), páginas 105 a 111, B. Chen et al., Science 291, (2001), páginas 1021 a 1023 y DE-A-101 11 230.

30 Como un grupo especial de estos materiales estructurales organometálicos se describen en la literatura más reciente los denominados materiales estructurales "limitados", en los cuales, mediante elección especial del compuesto orgánico, la estructura no se extiende de manera infinita sino por formación de polihedros. A.C. Sudik, et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118, describen tales materiales estructurales especiales. De este modo, para la limitación se denominan polihedros organometálicos (MOP = *Metal-Organic Polyhedra*).

35 Otro grupo especial de materiales estructurales organometálicos porosos son aquellos en los cuales el compuesto orgánico representa como ligando un sistema de anillos mono, bi o policíclico, el cual se deriva por lo menos de uno de los heterociclos elegidos de entre el grupo consistente en pirrol, alfa-piridona y gama-piridona y exhibe por lo menos dos sistemas de anillos de nitrógeno. En la WO-A 2007/131955 se describe la producción electroquímica de tales materiales estructurales.

En el marco de la presente invención, estos grupos especiales son en particular adecuados.

40 Según la presente invención, los materiales estructurales organometálicos contienen poros, en particular micro y/o mesoporos. Los microporos se definen como aquellos con un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos se definen mediante un diámetro en el rango de 2 a 50 nm, en cada caso correspondiente a la definición indicada en Pure & Applied Chem. 57 (1983), 603 - 619, en particular en la página 606. La presencia de micro y/o mesoporos puede ser validada con ayuda de mediciones de sorción, donde éstas mediciones determinan la capacidad de absorción de nitrógeno por parte del material estructural organometálico a 77 Kelvin según DIN 66131 y/o DIN 66134.

45

Preferiblemente para un material estructural organometálico en polvo la superficie específica, calculada según el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134), es superior a 100 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente superior a 300 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente superior a 700 m<sup>2</sup>/g, aún más preferiblemente superior a 800 m<sup>2</sup>/g, aún más preferiblemente superior a 1000 m<sup>2</sup>/g y de modo particularmente preferido superior a 1200 m<sup>2</sup>/g.

- 5 Los cuerpos moldeados que contienen materiales estructurales organometálicos pueden exhibir una superficie activa pequeña; sin embargo preferiblemente superior a 150 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente superior a 300 m<sup>2</sup>/g, aún más preferiblemente superior a 700 m<sup>2</sup>/g.

- 10 Según la presente invención, los componentes metálicos en un material estructural son elegidos preferiblemente dentro los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa y Ib a VIb. De modo particular preferiblemente son Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, donde Ln representa lantánidos.

Los lantánidos son La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.

- 15 En relación con estos iones, son de mencionar en particular estos elementos Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup> y Bi<sup>+</sup>.

Además se prefieren particularmente Zn, Al, Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Y, Sc, V, In, Ca, Cr, Mo, W, Ln. Se prefieren aún más Al, Cu, Zr, Y, Ln, Mn y Mg. De modo particular se prefiere Cu.

- 20 El concepto "compuesto orgánico por lo menos bidentado" define un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo funcional que está en capacidad de formar con un ión metálico dado por lo menos dos enlaces coordinados, y/o formar con dos o más, preferiblemente dos, átomos metálicos en cada caso un enlace coordinado.

- 25 Como grupos funcionales sobre los cuales pueden formarse los mencionados enlaces coordinados se mencionan en particular por ejemplo los siguientes grupos funcionales: -CO<sub>2</sub>H, -CS<sub>2</sub>H, -NO<sub>2</sub>, -B(OH)<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -Si(OH)<sub>3</sub>, -Ge(OH)<sub>3</sub>, -Sn(OH)<sub>3</sub>, -Si(SH)<sub>4</sub>, -Ge(SH)<sub>4</sub>, -Sn(SH)<sub>3</sub>, -PO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>3</sub>H, -AsO<sub>4</sub>H, -P(SH)<sub>3</sub>, -As(SH)<sub>3</sub>, -CH(RSH)<sub>2</sub>, -C(RSH)<sub>3</sub>, -CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(ROH)<sub>2</sub>, -C(ROH)<sub>3</sub>, -CH(RCN)<sub>2</sub>, -C(RCN)<sub>3</sub>, donde R puede ser preferiblemente un grupo alquileo con 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono como por ejemplo un grupo metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, tert-butileno o n-pentileno o un grupo arilo que contiene uno o dos núcleos aromáticos como por ejemplo dos anillos C<sub>6</sub> que dado el caso pueden estar condensados, e independientemente uno de otro puede estar sustituido con por lo menos en cada caso un sustituyente adecuado, y/o el cual puede contener independientemente uno del otro en cada caso por lo menos un heteroátomo como por ejemplo N, O y/o S. Según formas así mismo preferidas de operar, son de mencionar grupos funcionales, en los cuales no está presente el radical R arriba mencionado. Respecto a esto son de mencionar entre otros -CH(SH)<sub>2</sub>, -C(SH)<sub>3</sub>, -CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CH(OH)<sub>2</sub>, -C(OH)<sub>3</sub>, -CH(CN)<sub>2</sub> o -C(CN)<sub>3</sub>.

- 35 Sin embargo, los grupos funcionales pueden también ser heteroátomos de un heterociclo. En particular, son de mencionar aquí átomos de nitrógeno.

Básicamente, los grupos que son por lo menos bifuncionales pueden estar enlazados a todo compuesto orgánico adecuado, en tanto se garantice que los compuestos orgánicos que exhiben estos grupos funcionales son capaces de formar enlaces coordinados y de producir el material estructural.

- 40 Preferiblemente, los compuestos orgánicos que contienen los grupos por lo menos bifuncionales se derivan de un compuesto alifático saturado o insaturado o un compuesto aromático o un compuesto tanto alifático como también aromático.

- 45 El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático puede ser lineal y/o ramificada y/o cíclica, donde también son posibles varios ciclos por compuestos. Además, el compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático contiene 1 a 15, más preferiblemente 1 a 14, más preferiblemente 1 a 13, más preferiblemente 1 a 12, más preferiblemente 1 a 11 y en particular preferiblemente 1 a 10 átomos de C como por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C. Con esto se prefieren en particular entre otros, metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

- 50 El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático puede exhibir uno o también varios núcleos como por ejemplo dos, tres, cuatro o cinco, donde los núcleos pueden estar presentes separados uno de otro y/o por lo menos dos núcleos estar presentes en forma condensada. De modo particularmente preferido el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto alifático como también

aromático exhibe uno, dos o tres núcleos, donde se prefieren particularmente uno o dos núcleos. Además, independientemente uno de otro, todo núcleo del mencionado compuesto puede contener por lo menos un heteroátomo como por ejemplo N, O, S, B, P, Si, Al, preferiblemente N, O y/o S. Más preferiblemente el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático contiene uno o dos núcleos C<sub>6</sub>,  
 5 donde los dos están presentes bien sea separados uno de otro o en una forma condensada. En particular son de mencionar como compuestos aromáticos benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o biperidilo y/o piridilo.

Más preferiblemente, el compuesto orgánico por lo menos bidentado es un hidrocarburo alifático o aromático, acíclico o cíclico con 1 a 18, preferiblemente 1 a 10 y en particular 6 átomos de carbono, el cual además como grupos funcionales exhibe exclusivamente 2, 3 o 4 grupos carboxilo.

- 10 Por ejemplo, el compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de un ácido dicarboxílico, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butanodicarboxílico, ácido 1,4-butenodicarboxílico, ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido decanodicarboxílico, ácido 1,8-heptadecanodicarboxílico, ácido 1,9-heptadecanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido acetilendicarboxílico, ácido 1,2-benzenodicarboxílico, 1,3- ácido benzenodicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido piridin-2,3-dicarboxílico,  
 15 ácido 1,3-butadien-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-benzenodicarboxílico, ácido ácido p-benzenodicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metilquinolin-3,4-dicarboxílico, ácido quinolin-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloroquinoxalin-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminifenilmetan-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolin-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxiquinolin-2,8-dicarboxílico, ácido diimiddicarboxílico, ácido piridin-2,6-dicarbonsäure, ácido 2-metilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofen-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropilimidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropiran-4,4-dicarboxílico, ácido perilen-3,9-dicarboxílico, ácido perilendicarboxílico, Pluriol E ácido 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxaoctanodicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido octadecarboxílico, ácido pentano-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftildicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metilquinolin-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilinoantraquinon-2,4'-dicarboxílico, ácido politetrahidrofuran-250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(carboximetil)-piperazin-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloroquinolin-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)-fenil-3-(4-cloro)-fenilpirazolin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7,-hexaclaro-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindandicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalin-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoilbenceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolin-30 4,4'-dicarboxílico, ácido piridin-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecanodicarboxílico, ácido hidroxibenzofenondicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazindicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazindicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenileterdiimiddicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilmetandiimiddicarboxílico, ácido 4,4'-diaminodifenilsulfondümiddicarboxílico, ácido 1,4-naftalindicarboxílico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico, ácido 1,3-adamantanodicarboxílico, ácido 1,8-naftalindicarboxílico, ácido 2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftalindicarboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftalindicarboxílico, ácido antracen-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4"-dicarboxílico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4(1H)-oxotiocromen-2,8-dicarboxílico, ácido 5-tert-butil-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 7,8-quinolindicarboxílico, ácido 4,5-imidazoldicarboxílico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontanodicarboxílico, ácido tetradecanodicarboxílico, ácido 1,7-heptadecarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,5-dihidroxi-1,4-dicarboxílico, ácido pirazin-2,3-dicarboxílico, ácido furano-2,5-dicarboxílico, ácido 1-nonen-6,9-dicarboxílico, ácido eicosendicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetan-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroanthracen-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ciclohexen-2,3-dicarboxílico, 2,9-diclorofluorubin-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metilquinolin-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-diclorobenzofenon-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-benzenodicarboxílico, ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 1-metilpirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinon-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazoldicarboxílico, ácido 2-nitrobenceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico 1,14-tetradecanodicarboxílico, ácido 5,6-dehidronorbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico o canfordicarboxílico,  
 50

Además, más preferiblemente el compuesto orgánico por lo menos bidentado es uno de los ácidos dicarboxílicos mencionados como tales como ejemplo arriba.

- Por ejemplo, el compuesto orgánico por lo menos bidentado puede derivarse de un ácido tricarboxílico como por ejemplo ácido 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolintricarboxílico, ácido 1,2,3-, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolin-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metilbenceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico o ácido aurintricarboxílico,  
 55

Además, más preferiblemente el compuesto orgánico por lo menos bidentado es uno de los ácidos tricarbónicos mencionados arriba a modo de ejemplo como tales.

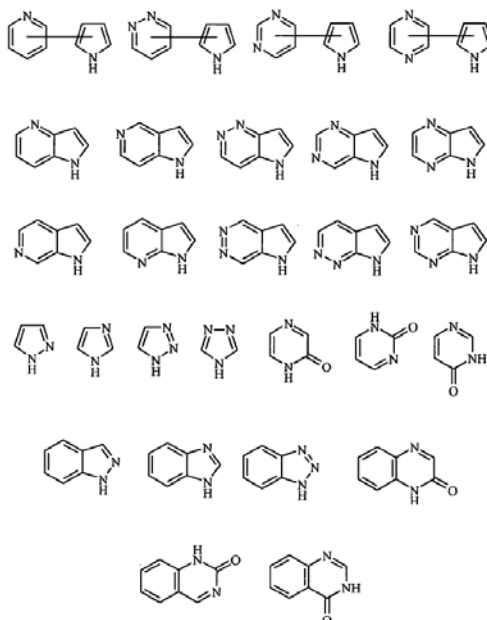
- 5 Son ejemplos de compuestos orgánicos por lo menos bidentados que se derivan de un ácido tetracarboxílico ácido 1,1-dioxidperilo[1,12-BCD]tiofen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos como ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perilen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos butanotetracarboxílicos como ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecanotetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexano-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octanotetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decanotetracarboxílico, ácido 10 benzofenontetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzo-fenontetracarboxílico, ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico o ácidos ciclopentanotetracarboxílicos como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Además, más preferiblemente el compuesto orgánico por lo menos bidentado es uno de los ácidos tetracarboxílicos mencionados arriba a modo de ejemplo como tales.

- 15 En una forma preferida de operar, por consiguiente el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de un ácido de di, tri o tetracarboxílico o es uno de ellos.

- 20 En el marco de la presente invención, el concepto "derivar" significa que el ácido di, tri o tetracarboxílico en el material estructural puede estar presente en forma parcialmente desprotonada o completamente desprotonada. Además, los ácidos di, tri o tetracarboxílicos pueden contener un sustituyente o independientemente uno de otro varios sustituyentes. Son ejemplos de tales sustituyentes -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -NH(CH<sub>3</sub>), -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CN así como halogenuros. Además, en el marco de la presente invención, el concepto "derivar" significa que los ácidos di, tri o tetracarboxílicos pueden estar presentes también en forma del correspondiente análogo de azufre. Los análogos de azufre son los grupos funcionales -C(=O)SH así como sus tautómeros y C(=S)SH, los cuales pueden ser empleados en lugar de uno o varios grupos carboxilo. Además, en el marco de la presente invención, el concepto "derivar" significa que puede reemplazarse una o varias funciones ácido carboxílico por un grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Además, así mismo adicionalmente un grupo ácido sulfónico puede reemplazar a las 2, 3 o 4 funciones ácido carboxílico.

Los heterociclos preferidos como compuestos orgánicos por lo menos bidentados, en los cuales ocurre un enlace coordinado sobre el heteroátomo del anillo, son los siguientes sistemas de anillos sustituidos o no sustituidos:



- 30 Así mismo se emplean de modo muy particularmente preferido ácidos mono, di y, tri o tetracarboxílicos sustituidos por lo menos individualmente o ácidos di, tri o tetracarboxílicos aromáticos con elevado número de núcleos, donde cada núcleo puede contener por lo menos un heteroátomo, donde dos o más núcleos pueden contener heteroátomos iguales o diferentes. Por ejemplo se prefieren los ácidos dicarboxílicos mononucleares, ácidos tricarbónicos mononucleares, ácidos tetracarboxílicos mononucleares, ácidos dicarboxílicos dinucleares, ácidos 35 tricarbónicos dinucleares, ácidos tetra carboxílicos dinucleares, ácidos dicarboxílicos trinucleares, ácidos

tricarboxílicos trinucleares, ácidos tetracarboxílicos trinucleares, ácidos dicarboxílicos tetranucleares, ácidos tricarboxílicos tetranucleares y/o ácidos tetracarboxílicos tetranucleares. Por ejemplo son heteroátomos adecuados N, O, S, B, P. Aquí son heteroátomos preferidos N, S y/o O. Respecto a esto, como sustituyente adecuado es de mencionar entre otros -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

- 5 En particular se emplean preferiblemente como compuestos orgánicos por lo menos bidentados imidazolatos, como 2-metilimidazolato, ácido acetilendicarboxílico (ADC), ácido canfordicarboxílico, ácido fumárico, ácido succínico, ácidos bencenodicarboxílicos como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico(BDC), ácido aminotereftálico, ácidos trietilendiamino (TE-DA), naftalindicarboxílicos (NDC), ácidos bifenildicarboxílicos como por ejemplo ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (BPDC), ácidos pirazindicarboxílicos, como ácido 2,5-pirazindicarboxílico, ácidos bipiridindicarboxílicos como por ejemplo ácidos 2,2'-bipiridindicarboxílicos como por ejemplo ácido 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxílico, ácidos bencenotricarboxílicos como por ejemplo ácido 1,2,3-, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico o ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC), ácido bencenotetracarboxílico, ácido adamantanotetracarboxílico (ATC), adamantanodibenzoato (ADB) bencenotribenzoato (BTB), metanotetrabenzoato (MTB), adamantantetrabenzoato o ácidos dihidroxitereftálicos como por ejemplo ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHBDC).
- 10
- 15 De modo muy particular se prefieren entre otros 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5- naftalenodicarboxílico, ácido 1,2,3-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, aminoBDC, TEDA, ácido fumárico, bifenildicarboxilato, ácidos 1,5- y 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido tert.-butilisoftálico, ácido dihidroxibenzoico.
- 20 En particular se prefieren ácido tereftálico, 2,6- y ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC), ácido trimelítico, ácido glutárico, ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ácido 4,5-imidazoldicarboxílico así como ácidos que se derivan de ellos. De modo muy particular se prefiere BTC.

25 Aparte de estos compuestos orgánicos por lo menos bidentados, el material estructural organometálico incluye también uno o varios ligandos monodentados y/o uno o varios ligandos por lo menos bidentados, que no se derivan de ácidos di, tri o tetracarboxílicos.

Aparte de estos compuestos orgánicos por lo menos bidentados, el MOF incluye también uno o varios ligandos monodentados.

30 Para la producción del MOF son solventes adecuados entre otros etanol, dimetilformamida, tolueno, metanol, clorobenceno, dietilformamida, dimetilsulfóxido, agua, peróxido de hidrógeno, metilamina, soda cáustica, N-metilpolidionéter, acetonitrilo, cloruro de bencilo, trietilamina, etilenglicol y mezclas de ellos. En la USA 5,648,508 o DE-A 101 11 230 se describen otros iones metálicos, compuestos orgánicos por lo menos bidentados y solventes para la producción de la MOF.

35 El tamaño de los poros del material estructural organometálico puede ser modulado mediante la elección del ligando y/o del compuesto orgánico por lo menos bidentado adecuados. En general aplica que cuanto más grande el compuesto orgánico, más grande es el tamaño de poro. Preferiblemente el tamaño de poro es de 0,2 nm a 30 nm, de modo particularmente preferido el tamaño de poro está en el rango de 0,3 nm a 3 nm referido al material cristalino.

40 En un cuerpo moldeado que contiene un material estructural organometálico, sin embargo ocurren también poros más grandes cuya distribución de tamaño puede variar. Sin embargo se forman preferiblemente más del 50 % del volumen total de poros, en particular más del 75 %, de los poros con un diámetro de poro de hasta 1000 nm. Sin embargo preferiblemente se forma una gran proporción del volumen de poro de los poros de dos rangos de diámetro. De allí que se prefiere cuando más del 25% del volumen total de poros, en particular más del 50% del volumen total de poros, está en un rango de diámetro de 100 nm a 800 nm y cuando se forma más del 15% del volumen total de poros, en particular más del 25% del volumen total de poros que está en un rango de diámetro de hasta 10 nm. La distribución de poros puede ser determinada por medio de porosimetría de mercurio.

45

A continuación se indican ejemplos para materiales estructurales organometálicos. Aparte de la identificación del material estructural, del metal así como del ligando por lo menos bidentado, se indican la base del solvente así como los parámetros celulares ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  así como las distancias A, B y C en Å). Estas últimas fueron determinadas mediante difracción de rayos X.

50

ES 2 377 105 T3

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solvente s	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> (BTC)	Etanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/Mcm
MOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.246 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (0.241 mmol)	DMF Tolueno	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (1.89 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (1.93mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (1.00 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0.5 mmol)	Etanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (2.22 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (2.17 mmol)	DMF Clorobenceno	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.27 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0.15 mmol)	DMF Clorobenceno	90	90	90	20.657	20.657	17.84	14cm
MOF-31 Zn(ADC) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.4 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.8 mmol	Etanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.3 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	Etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solvente s	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol  H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF Clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.2 mmol  H <sub>2</sub> NDC 0.2 mmol	DEF Clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.10 mmol  H <sub>2</sub> ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.08 mmol  H <sub>2</sub> ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.30 mmol  H <sub>2</sub> (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.15 mmol  H <sub>2</sub> (BDC) 0.15 mmol	H <sub>2</sub> O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69 <sup>a</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083  mmol 4,4'BPDC 0.041  mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083  mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.47  mmol H <sub>2</sub> ATC 0.22 mmol	H <sub>2</sub> O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c



ES 2 377 105 T3

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC) deshidr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 (BTB)	Cu <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.28 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.052 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 (ATB)	Zn <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub> 0.15 mmol H <sub>4</sub> ATB 0.02 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P212121
MOF-36 (MTB)	Zn <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>4</sub> MTB 0.04 mmol	H <sub>2</sub> O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB )	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.27 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.07 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
N0306A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364 18.374	18.374	18.374	Pbcn
NO29 similar a MOF-0	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR48 A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol  H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Tolueno	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol  H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 0.018 mmol  H <sub>2</sub> BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O 0.012 mmol  H <sub>2</sub> BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol  Mmol	H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol  DMF Clorobenceno	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) similar a MOF-0	Co(SO <sub>4</sub> ) · H <sub>2</sub> O 0.055 mmol  H <sub>3</sub> BTC 0.037 mmol	DMF	como MOF-0						
Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>8</sub> )	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol  H <sub>2</sub> (CeH <sub>4</sub> O <sub>8</sub> ) 0.56 mmol	DMF Clorobenceno	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	ZnCl <sub>2</sub> 0.370 mmol  Ácido Oxálico 0.37 mmol	DMF Clorobenceno	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1 m

ES 2 377 105 T3

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Co(CHO)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.043  mmol Ácido fórmico 1.60  mmol	DMF	90	91.3	2 90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.185  mmol Ácido fórmico 0.185  mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.043  mmol ácido malónico 0.192  mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn <sub>6</sub> (NDC) <sub>5</sub> MOF-48	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.097  mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF Clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m
MOF-47	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.185 mmol  H <sub>2</sub> (BDC[CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ) 0.185 mmol	DMF Clorobenceno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
M025	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084  mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-Tio	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084  Mmol	Ácido tiofen dicarboxílico 0.085 mmol  DEF	90	113.6	90	15.474 7	14.514	14.032	P2(1)/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
CIBDC1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084  mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085  mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.62 2	18.41 3	C2/c
MOF-101	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084  mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	221.60 7	20.60 7	20.07 3	Fm3m
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC  0.033 mmol	DMF EtOH Base añadida	90	90	90	26.572	26.57 2	26.57 2	Fm-3m
MOF-j	Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (1.65  mmol) H <sub>3</sub> (BZC) (0.95 mmol)	H <sub>2</sub> O	90	112.0	90	17.482	12.96 3	6.559	C2
MOF-n	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> (BTC)	Etanol	90	90	120	16.711	16.71 1	14.18 9	P6(3)/mc m
PbBDC	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.181 mmol) H <sub>2</sub> (BDC) (0.181 mmol)	DMF Etanol	90	102.7	90	8.3639	17.99 1	9.961 7	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.171  mmol) H <sub>3</sub> BTB (0.114 mmol)	DMF p- xileno Etanol	90	90	120	37.116 5	37.11 7	30.01 9	P3(1)c
AS16	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>2</sub> (BDC)  0.927 mmol	DMF anhidro	90	90.13	90	7.2595	8.789 4	19.48 4	P2(1)c
AS27-2	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol H <sub>3</sub> (BDC)  0.464 mmol	DMF anhidro	90	90	90	26.735	26.73 5	26.73 5	Fm3m
AS32	FeCl <sub>3</sub> 1.23 mmol H <sub>2</sub> (BDC)  1.23 mmol	DMF anhidro etanol	90	90	120	12.535	12.53 5	18.47 9	P6(2)c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
AS54-3	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol BPDC 0.927 mmol	DMF anhid. n-propanol	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	Piridina anhidra	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr <sub>2</sub> 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF piridina anhidra	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca2,
Zn(ADC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.36 mmol	DMF clorobenceno	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	Etanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF Clorobenceno	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.20 mmol	DEF Clorobenceno	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.55	6 P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.23 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Co(HPDC)	Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·26H <sub>2</sub> O 0.21 mmol  H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	H <sub>2</sub> O/ Etanol DMF	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn <sub>3</sub> (PDC) <sub>2</sub> . 5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol  H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ CIBz H <sub>2</sub> O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd <sub>2</sub> (TPDC) <sub>2</sub>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.06 mmol  H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	Metanol/ CHP H <sub>2</sub> O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC) <sub>1.5</sub>	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.21 mmol  H <sub>2</sub> (PDC) 0.034 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ Etanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1
ZnDBP	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.05 mmol  Dibencilfosfato 0.10  Mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn <sub>3</sub> (BPD C)	ZnBr <sub>2</sub> 0.021 mmol  4,4'BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.100  mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.401 mmol	DMF Na <sub>2</sub> Si O <sub>3</sub> (ac)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.009 mmol  H <sub>2</sub> (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH <sub>2</sub>	90	101.1	90	13.69 1	18.25	14.91	C2/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Zn <sub>4</sub> OBND C	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.041  mmol	BNDC  DEF MeNH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.14 mmol  TCA 0.026 mmol	DMF Clorobenceno	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Clorobenceno	90	90	90	23.272	23.272	23.272	Pm-3n
Formiato	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.138 mmol Ácido fórmico 0.43 mmol	H <sub>2</sub> O Etanol	90	90	120	10.668	0.667	4.107	R-3m
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	8.374	Pbcn
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol Ácido fórmico 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	Formamida	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
N0332	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn
N0333	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
N0335	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
N0336	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol Ácido fórmico 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Ácido benzoico 0.92 mmol bipiridina 0.46 mmol	Etanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 similar a MOF-0	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipiridin 0.46 mmol	Eter	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c



ES 2 377 105 T3

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR43G2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0288 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0072 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO Tolueno	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.024 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.048 mmol	DMSO Metanol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.024 mmol	DMSO nPropanol	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0016 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.0064 mmol	DMSO Benceno	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR73E4	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.006 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.003 mmol	DMSO Tolueno	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0009 mmol H <sub>2</sub> BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	1 Pc

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solvente s	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
BPR80B5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.018  mmol H <sub>2</sub> BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.027  mmol H <sub>2</sub> BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.0068  mmol H <sub>2</sub> BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.0025  mmol H <sub>2</sub> BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.344 9	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.010  mmol H <sub>2</sub> BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol  H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.370  mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF Clorobenceno	90	98.834	90	10.967 5	24.43	22.553	P2(1)/n

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Fe fórmico	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ácido fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg fórmico	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol Ácido fórmico 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC6H4O6	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
MOF-111	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Etanol	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol ácido tiofen dicarboxílico 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol ácido tiofen dicarboxílico 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol ácido tiofen dicarboxílico 0.085 mmol	DBF/ Metanol	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
Tb(BTC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> Honk	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF Etanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn <sub>40</sub> (NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF Etanol	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.014 mmol tiofeno 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> N-BDC 0.60 mmol	DEF Etanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.11 mmol [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.13 mmol [C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-6	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.02 mmol * BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-13	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m

(continuación)

MOF-n	Relación molar de ingredientes M+L	Solventes	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Grupo espacial
IRMOF-14	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90 2	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0126 mmol N TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

ADC Ácido acetilendicarboxílico

NDC Ácido naftalendicarboxílico

5 BDC Ácido bencenodicarboxílico

ATC Ácido adamantanotetracarboxílico

BTC Ácido bencenotricarboxílico

BTB Ácido bencenotribenzoico

MTB Ácido metantetrabenzoico

10 ATB Ácido adamantantetrabenzoico

ADB Ácido adamantandibenzoico

Otros materiales estructurales organometálicos son MOF-2 a 4, MOF-9, MOF-31 a 36, MOF-39, MOF-69 a 80, MOF103 a 106, MOF-122, MOF-125, MOF-150, MOF-177, MOF-178, MOF-235, MOF-236, MOF-500, MOF-501, MOF-502, MOF-505, IRMOF-1, IRMOF-61, IRMOP-13, IRMOP-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 a 2, SZL-1 los cuales son descritos en la literatura.

15 Son materiales estructurales organometálicos particularmente preferidos MIL-53, ácido Zn-t-buisoftálico, Al-BDC, MOF-5, IRMOF-8, Cu-BTC, AL-NDC, Al-AminoBDC, Cu-BDC-TEDA, Zn-BDC-TEDA, Al-BTC, Al-NDC, Mg-NDC, fumarato de aluminio, Zn-2-metilimidazolato, Zn-2-aminoimidazolato, Cu-bifenildicarboxilato-TEDA, MOF-177, MOF-74. Además, son más preferidos Al-BDC y Al-BTC.

20 Otros materiales estructurales organometálicos preferidos son Al-tereftalato, fumarato de aluminio, tereftalato de manganeso, Mg-NDC, Y-BDC, Y-imidazoldicarboxilato, Al-imidazoldicarboxilato, Cu-BTC así como Zn-dihidroterftalato.

Aparte de los métodos convencionales para la producción del MOF, como se describen en US 5,648,508, éstos pueden ser producidos también por vía electroquímica. Respecto a esto, se remite a la DE-A 103 55 087 así como a

la WO-A 2005/049892. Los materiales estructurales organometálicos producidos por esta vía muestran propiedades particularmente buenas en relación con la adsorción y desorción de sustancias químicas, en particular de gases.

5 Independientemente de su producción, los materiales estructurales organometálicos se presentan en forma de polvo o bien en forma cristalina. Estos pueden ser empleados como agentes desecantes como tales en el método acorde con la invención, solos o junto con otros agentes desecantes u otros materiales. Además, el material estructural organometálico puede ser convertido en un cuerpo moldeado.

De allí que otro objetivo de la presente invención es el empleo acorde con la invención de un material estructural organometálico como cuerpo moldeado.

10 Con esto, son métodos preferidos la granulación o el tableteado. En la producción de cuerpos moldeados pueden añadirse al material estructural organometálico otros materiales, como por ejemplo agentes ligantes, lubricantes u otros aditivos. Así mismo, es imaginable que mezclas de materiales estructurales y otros agentes desecantes sean producidos como cuerpos moldeados o que generen cuerpos moldeados separados, que entonces son empleados como mezclas de cuerpos moldeados.

15 Respecto a las posibles geometrías de estos cuerpos moldeados, esencialmente no existe ninguna limitación. A modo de ejemplo se mencionan entre otros las pellas como por ejemplo pellas en forma de disco, píldoras, esferas, granulados, extrudidos como por ejemplo cuerdas, panales, mallas o cuerpos huecos.

20 Preferiblemente el componente B está presente como cuerpo moldeado. Las presentaciones preferidas son tabletas así como extrudidos en forma de cuerdas. Preferiblemente, los cuerpos moldeados se extienden en por lo menos una dimensión del espacio en el rango de 0,2 mm a 30 mm, más preferiblemente de 0,5 mm a 5 mm, en particular de 1 mm a 3 mm.

El peso promedio de la mezcla está típicamente en el rango de 0,2 a 0,7 Kg/l.

Para la producción de estos cuerpos moldeados son posibles básicamente todos los mismos métodos adecuados. Se prefieren en particular las siguientes formas de conducir el método:

25 - Amasado del material estructural sólo o conjuntamente con por lo menos un agente ligante y/o por lo menos un agente de empaste y/o por lo menos un compuesto modelo para obtener una mezcla; conformado de la mezcla obtenida por medio de por lo menos un método adecuado como por ejemplo extrusión; opcionalmente, lavado y/o secado y/o calcinación del extrudido; opcionalmente, elaboración posterior.

30 - Aplicación del material estructural sobre por lo menos un material de soporte, dado el caso poroso. El material obtenido puede entonces ser procesado adicionalmente según el método anteriormente descrito hasta dar un cuerpo moldeado.

- Aplicación del material estructural sobre por lo menos un sustrato, dado el caso poroso.

El amasado y conformado puede ocurrir según cualquier método adecuado, como por ejemplo se describe en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 2, p. 313 y siguientes (1972), cuyo respectivo contenido es incluido en su totalidad mediante referencia en el contexto de la presente inscripción.

35 Por ejemplo, el amasado y/o conformado pueden ocurrir preferiblemente por medio de una prensa de pistón, prensa de rodillos en presencia o ausencia de por lo menos un material ligante, mezclado, pelletizado, tableteado, extrusión, co-extrusión, espumado, hilado, revestimiento, granulado, preferiblemente granulado por atomización, atomizado, secado por atomización o una combinación de dos o más de estos métodos.

De modo muy particularmente preferido se producen pellas y/o tabletas.

40 El amasado y/o conformado pueden ocurrir a elevadas temperaturas como por ejemplo en el rango desde temperatura ambiente hasta 300 °C y/o a presión elevada como por ejemplo en el rango desde presión normal hasta unos cientos de bar y/o en una atmósfera de gas protector como por ejemplo en presencia de por lo menos un gas noble, nitrógeno o una mezcla de dos o más de ellos.

45 El amasado y/o el conformado son ejecutados según una forma de operar mediante adición de por lo menos un agente ligante, donde como agentes ligantes se emplea básicamente cualquier compuesto químico, que garantice la viscosidad deseada en la masa que va a ser amasada y/o conformada, para el amasado y/o el conformado. De acuerdo con esto, en el sentido de la presente invención, los agentes ligantes pueden ser tanto compuestos que elevan la viscosidad como también compuestos que reducen la viscosidad.



Como agentes ligantes preferidos son de mencionar entre otros por ejemplo óxido de aluminio o ligantes que contienen óxido de aluminio, como se describen por ejemplo en la WO 94/29408, dióxido de silicio como se describe por ejemplo en la EP 0 592 050 A1, y mezclas de dióxido de silicio y óxido de aluminio como se describen por ejemplo en la WO 94/13584, minerales de arcilla como se describen por ejemplo en la JP 03-037156 A, por ejemplo montmorillonita, caolín, bentonita, hallosita, dickita, nacrita y anauxita, alcoxisilanos como se describen por ejemplo en la EP 0 102 544 B1, por ejemplo tetraalcoxisilanos como por ejemplo tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, o por ejemplo trialcoxisilanos como por ejemplo trimetoxisilano, trietoxisilano, tripropoxisilano, tributoxisilano, alcoxititanatos, por ejemplo tetraalcoxititanatos como por ejemplo tetrametoxititanato, tetraetoxititanato, tetrapropoxititanato, tetrabutoxititanato, o por ejemplo trialcoxititanatos como por ejemplo trimetoxititanato, trietoxititanato, tripropoxititanato, tributoxititanato, alcoxizirconato, por ejemplo tetraalcoxizirconatos como por ejemplo tetrametoxizirconato, tetraetoxizirconato, tetrapropoxizirconato, tetrabutoxizirconato, o por ejemplo trialcoxizirconatos como por ejemplo trimetoxizirconato, trietoxizirconato, tripropoxizirconato, tributoxizirconato, soles de sílica, sustancias anfífilas y/o grafito. Se prefiere particularmente el grafito.

Como compuesto que hace elevar la viscosidad pueden emplearse por ejemplo también, dado el caso adicionalmente los compuestos arriba mencionados, un compuesto orgánico y/o un polímero hidrófilo como por ejemplo celulosa o un derivado de celulosa, como por ejemplo metilcelulosa y/o un poliacrilato y/o un polimetacrilato y/o un polivinilalcohol y/o una polivinilpirrolidona y/o un poliisobuteno y/o un politetrahidrofurano.

Como agente para el empaste puede emplearse preferiblemente entre otros agua o por lo menos un alcohol como por ejemplo un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol o una mezcla de agua y por lo menos uno de los alcoholes mencionados o un alcohol polivalente como por ejemplo un glicol, preferiblemente un alcohol polivalente miscible en agua, sólo o como mezcla con agua y/o por lo menos uno de los alcoholes monovalentes mencionados.

Otros aditivos que pueden ser empleados para el amasado y/o conformado, son entre otros las aminas o derivados de aminas como por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes y compuestos que contienen carbohidratos como tal vez carbonato de calcio. Tales otros aditivos son descritos por ejemplo en la EP 0 389 041 A1, la EP 0 200 260 A1 o la WO 95/19222.

Básicamente, la secuencia de los aditivos como compuesto modelo, agente ligante, agente de empaste, sustancia reductora de la viscosidad en el conformado y amasado, no es crítica.

Según otra forma preferida de operar, el cuerpo moldeado obtenido según amasado y/o conformado es sometido a por lo menos un secado, el cual es ejecutado en general a una temperatura en el rango de 25 a 300 °C, preferiblemente en el rango de 50 a 300 °C y de modo particularmente preferido en el rango de 100 a 300 °C. Así mismo es posible secar al vacío o bajo atmósfera de gas protector o mediante secado por atomización.

En el marco de este procedimiento de secado, según una forma particularmente preferida de operar se elimina, por lo menos parcialmente, del cuerpo moldeado por lo menos uno de los compuestos ácidos como aditivos.

El empleo acorde con la invención para el secado ocurre al efecto de que el líquido orgánico sea puesto en contacto con el material estructural organometálico de metal poroso. Esto puede ocurrir mediante secado estático o dinámico. En el secado estático el líquido orgánico es colocado en el agente desecante y eliminado nuevamente, donde en el secado dinámico el líquido atraviesa el agente desecante.

Para aumentar la capacidad de absorción, el material estructural organometálico poroso puede, antes del empleo acorde con la invención, ser sometido en sí mismo a una etapa de secado mediante calentamiento. En ello, en el sentido de la presente invención, el material estructural organometálico poroso es activado.

Típicamente, el material estructural organometálico es activado mediante calentamiento a aproximadamente 100°C a 200°C. Esto puede estar acompañado mediante la aplicación de vacío o el empleo de gas protector como nitrógeno. Con esto pueden eliminarse, aparte de trazas de agua, dióxido de carbono y con ello aumentarse la capacidad de absorción de agua.

Así mismo el material estructural organometálico poroso puede ser regenerado mediante calentamiento después de que éste ha absorbido el agua.

Además, es posible que mediante una adecuada elección de material estructural organometálico poroso, en particular mediante el empleo de materiales estructurales organometálicos que contienen cobre, se determine el grado de absorción de agua mediante un intercambio de color.

Los líquidos orgánicos pueden ser cualquier líquido orgánico. Típicamente es un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos que exhiben un determinado grado de agua.

5 Preferiblemente, el líquido orgánico es un alcohol, éter, un éster, una cetona, una amida, un hidrocarburo dado el caso halogenado, un nitrilo, una amina, un líquido orgánico que contienen azufre, un nitrocompuesto o una mezcla de ellos.

10 Son ejemplos de tales líquidos orgánicos los agentes desinfectantes, solventes inorgánicos u orgánicos, sustancias propelentes, -en particular gasolina o diesel -, líquido hidráulico, líquido refrigerante, un líquido de frenos o un aceite, en particular aceite lubricante. Además, el líquido orgánico puede ser un hidrocarburo halogenado alifático o aromático, cíclico o acíclico o mezclas de ellos. En particular el líquido puede ser acetona, acetonitrilo, anilina, anisol, 15 benceno, benzonitrilo, bromobenceno, butanol, tert.-butanol, quinolina, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, dietilenglicol, dietiléter, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, ácido acético, anhídrido acético, acetato de etilo, etanol, etilencarbonato, dicloruro de etileno, etilenglicol, etilenglicoldimetiléter, formamida, hexano, isopropanol, metanol, metoxipropanol, 3-metil-1-butanol, cloruro de metileno, metiletilcetona, N- 20 metilformamida, N-metilpirrolidona, nitrobenzoceno, nitrometano, piperidina, propanol, propilencarbonato, piridina, sulfuro de carbono, sulfolano, tetracloroetano, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, trietilamina, trietilenglicol o mezclas de ellos.

En particular, los líquidos orgánicos son tolueno, acetonitrilo o heptanol.

#### **Ejemplo 1: producción de un material estructural organometálico Cu-BTC**

20 Se suspenden 27,8 kg de  $\text{CuSO}_4$  anhidro junto con 12,84 kg de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) en 330 kg de etilenglicol y se cubren con  $\text{N}_2$ . Se lleva el recipiente a  $110^\circ\text{C}$  y se mantiene la mezcla de síntesis por 12 h agitando, a esta temperatura. Se enfría la solución a  $50^\circ\text{C}$  y se filtra con un filtro de vacío recubierto con  $\text{N}_2$ . Se lava la torta del filtrado con 4 x 50 l de metanol y se seca por 96 h insuflando nitrógeno.

#### **Ejemplo 2: secado de tolueno**

25 Se colocan 100 g de tolueno en un matraz Erlenmeyer y se añade 1 g de agua. Se secan previamente a  $140^\circ\text{C}$  en el armario de secado al vacío durante 16 h, 10 g del material estructural obtenido según el ejemplo 1 y se añaden al tolueno. Se agita la suspensión por medio de un agitador magnético por 3 h a temperatura ambiente. Se determina por titulación según Karl-Fischer el contenido de agua de la fase orgánica al comienzo del ensayo (antes de la adición del material estructural organometálico) y al final del ensayo. Se comprueba que el contenido de agua de la fase orgánica ha bajado de 0,06 a 0,02 % en peso, por el secado.

#### **30 Ejemplo 3: secado de acetonitrilo**

35 Se colocan 100 g de acetonitrilo en un matraz Erlenmeyer y se añade 1 g de agua. Se secan previamente a  $140^\circ\text{C}$  en el armario de secado al vacío durante 16 h, 10 g del material estructural obtenido según el ejemplo 1 y se añade al acetonitrilo. Se agita la suspensión por medio de un agitador magnético por 3 h a temperatura ambiente. Se determina por titulación según Karl-Fischer el contenido de agua de la fase orgánica al comienzo del ensayo (antes de la adición del material estructural organometálico) y al final del ensayo. Se comprueba que el contenido de agua de la fase orgánica ha bajado de 1,0 a 0,65 % en peso, por el secado.

#### **Ejemplo 4: secado de heptanol**

40 Se colocan 100 g de heptanol en un matraz Erlenmeyer y se añade 1 g de agua. Se secan previamente a  $140^\circ\text{C}$  en el armario de secado durante 16 h, 10 g del material estructural obtenido según el ejemplo 1 y se añaden al heptanol. Se agita la suspensión por medio de un agitador magnético por 3 h a temperatura ambiente. Se determina por titulación según Karl-Fischer el contenido de agua de la fase orgánica al comienzo del ensayo (antes de la adición del material estructural organometálico) y al final del ensayo. Se comprueba que el contenido de agua de la fase orgánica ha bajado de 1,0 a 0,51 % en peso, por el secado.

**REIVINDICACIONES**

1. Empleo de un material estructural organometálico poroso que contiene por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado unido de manera coordinada a por lo menos un ion metálico, como agente desecante para la disminución del contenido o eliminación de agua de un líquido orgánico.
- 5 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido orgánico es un alcohol, un éter, un éster, una cetona, una amida, un hidrocarburo dado el caso halogenado, un nitrilo, una amina, un líquido orgánico que contienen azufre, un nitrocompuesto o una mezcla de ellos.
3. Empleo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el líquido orgánico es tolueno, acetonitrilo o heptanol.
- 10 4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el por lo menos un ion metálico es un ión de los metales elegido de entre el grupo consistente en Zn, Al, Mg, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Zr, Y, Sc, V, In, Ca, Cr, Mo, W y lantánidos.
5. Empleo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el por lo menos un ion metálico es un ión del metal cobre.
- 15 6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado se deriva de un ácido di, tri o tetracarboxílico.
7. Empleo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos bidentado es ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico.
- 20 8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material estructural organometálico está presente como cuerpo moldeado.